

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE-  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C08G 73/08, 75/32, H05B 33/14		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/14144
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. März 2000 (16.03.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06452		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 2. September 1999 (02.09.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 40 195.7 3. September 1998 (03.09.98) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JANIETZ, Silvia [DE/DE]; A.-Wiebach-Strasse 16a, D-14513 Teltow (DE). WEDEL, Armin [DE/DE]; G.-Hauptmann-Strasse 10, D-14513 Teltow (DE).			
(74) Anwalt: ALBRECHT, Thomas; Kraus & Weisert, Thomas-Wimmer-Ring 15, D-80539 München (DE).			
(54) Title: AROMATIC POLY(1,3,4-HETERODIAZOLES) FOR USE IN OPTICAL DEVICES, ESPECIALLY ELECTROLUMINESCENT COMPONENTS			
(54) Bezeichnung: AROMATISCHE POLY(1,3,4-HETERODIAZOLE) FÜR DEN EINSATZ IN OPTISCHEN VORRICHTUNGEN, INSBESONDERE ELEKTROLUMINESZENZBAUELEMENTEN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to novel aromatic poly(1,3,4-heterodiazoles) comprising 100 to 1000 recurring units, selected from the group comprised of (a); (b); (c); (d); (e); (f); (g); wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> can be the same or different, each represents an alkyl, alkoxy-, phenyl-, phenoxy- or thiophenol grouping, and X represents S, O or N-phenyl. These novel compounds are provided for use in optical devices, especially electroluminescent components.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Beschrieben werden neue aromatische Poly(1,3,4-heterodiazole) umfassend 100 bis 1000 wiederkehrende Einheiten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (a); (b); (c); (d); (e); (f); (g); worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder unterschiedlich sein können und jeweils für eine Alkyl-, Alkoxy-, Phenyl-, Phenoxy- oder Thiophenol-Gruppierung stehen und X für S, O oder N-Phenyl steht, für den Einsatz in optischen Vorrichtungen, insbesondere Elektrolumineszenzbauelementen.</p>			

BEST AVAILABLE COPY

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

BESCHREIBUNG

---

Aromatische Poly(1,3,4-heterodiazole) für den Einsatz in  
optischen Vorrichtungen, insbesondere  
Elektrolumineszenzbauelementen

---

Die vorliegende Erfindung betrifft Hauptkettenpolymere auf Basis von aromatischen Poly(1,3,4-heterodiazolen), die sich für die Verwendung als Elektrolumineszenz- und/oder Elektronentransportschicht in optischen Devices, insbesondere für lichtemittierende Dioden (LEDs) eignen, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Die Nutzung von redoxaktiven Polymeren und organischen Monomerverbindungen in optischen Devices eröffnen die Möglichkeit durch einfache Verarbeitungstechniken großflächige Displays mit niedrigen Einsatzspannungen und einer Emission über den gesamten Spektralbereich zu realisieren, die mit den bisher herkömmlichen anorganischen Materialien nicht zu bewerkstelligen sind. Außerdem sind die Elektrolumineszenzdisplays im Gegensatz zu den Flüssigkristalldisplays selbstleuchtend und benötigen deshalb keine rückwärtige Beleuchtungsquelle.

Tang und van Slyke waren die ersten, die LEDs auf Basis von organischen Materialien vorstellten (C.W. Tang, S.A. van Slyke; Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 913). Damit war es

- 2 -

möglich, gegenüber den anorganischen Materialien die Lumineszenzausbeute zu erhöhen und LEDs herzustellen, die blaues Licht emittieren. Die organischen Multi- oder Einfachschichten bilden Sandwichstrukturen zwischen einer transparenten Indium-Zinnoxid-Anode (ITO) und einer Metallkathode mit kleiner Austrittsarbeit wie z.B. Mg, Al oder Ca. Mit dem Aufbau von Mehrfachschichtsystemen bestehend aus Elektronentransportschicht, Emitterschicht und Lochtransportschicht konnten die Lumineszenzausbeute und deren Stabilität erhöht werden (C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito; *App. Phys. Lett.* 57 (1990) 531; Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito; *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) 1812). Bei der Verwendung von Monomeren werden die Schichten durch spezielle und damit kostenintensive Aufdampftechniken realisiert. Der Einsatz von Polymeren ermöglicht einen vereinfachten Device-Aufbau.

Konjugierte Polymere, die Halbleitereigenschaften mit Bandabständen zwischen 3,5 und 1,0 eV aufweisen, wie das genannte Poly(p-phenylen-vinyl) (PPV) oder Poly(p-phenylen) (PP), werden in dem Device-Aufbau von LEDs als Emitter und/oder Lochtransportschichten eingesetzt. Dabei ist es notwendig, organolösliche Materialien zu synthetisieren, um diese Polymere entsprechend durch einfach handhabbare Prozesse wie z.B. Spin-Coating- oder Dipping-Prozesse als Schichten aufzubringen. Ein Syntheseweg ist die Herstellung von löslichen Präpolymeren, die durch einen anschließenden Pyrolyseschritt im Vakuum in die entsprechenden unlöslichen konjugierten Polymere umgewandelt werden. Intensive Forschungsarbeiten zum PPV wurden unter anderem von Friend et al. (A.B. Holmes, D.D. Bradley, A.R. Brown, P.L. Burn, R.H. Friend; *Synthetic Metals* 55-57

- 3 -

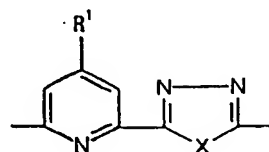
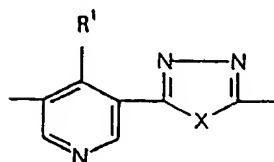
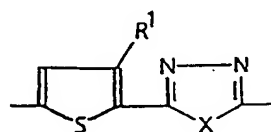
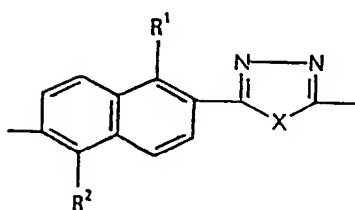
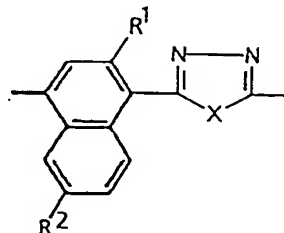
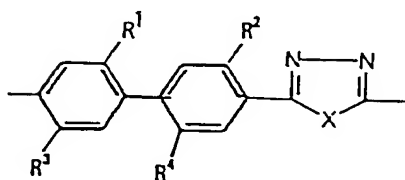
(1993) 4031, J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, EP 0 423 283 B1) sowie von Hörhold et al. (M. Helbig, H.H. Hörhold; *Makromol. Chem.* 194 (1993) 1607; H.H. Hörhold et al. DE 195 05 416 A1) durchgeführt. Als besonders attraktiv erwiesen sich auch polymere und oligomere Thiophene. Sie gestatten die gezielte Einstellung der Wellenlänge des zu ermittlerenden Lichts durch Variation der am Heterocyclus gebundenen Substituenten (M. Granström, M. Berggren und O. Inganäs; *Science* 267 (1995) 1479; E.G.J. Staring et al.; *Adv. Mater.* 6 (1994) 934), wobei jedoch die Quanteneffizienz unbefriedigend ist.

Der Aufbau von Multischichtsystemen auf Polymerbasis ermöglicht eine erhebliche Steigerung der Effizienz der emittierenden Dioden. Als solche zusätzlichen Schichten, die den Durchtritt der Elektronen durch die Schicht verbessern als auch eine Barriere für Löcher liefern, wurden bisher unter anderem Seitenkettenpolymere auf Polymethacrylatbasis mit 1,3,4-Oxadiazolgruppen in der Seitenkette (X.-C. Li, F. Cacialli, M. Giles, J. Grüner, R.H. Friend, A.B. Holmes, St.C. Moratti, T.M. Yong, *Adv. Mater.* 7, 1995, 898) und Copolymere mit 1,3,4-Oxadiazoleinheiten in der Hauptkette eingesetzt (E. Buchwald, M. Meier, S. Karg, P. Pösch, H.-W. Schmidt, P. Strohrriegel, W. Rieß, M. Schwoerer, *Adv. Mater.* 7, 1995, 839, Q. Pei, Y. Yang, *Adv. Mater.* 7, 1995, 559).

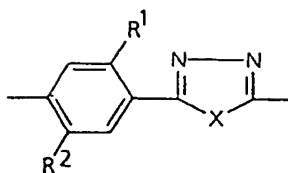
Trotz der enormen Fortschritte bei dem Einsatz von diesen Materialien in LEDs weisen die Bauteile noch Grenzen hinsichtlich Lebensdauer, Photostabilität und Stabilität gegen Wasser und Luft auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Polymere bereitzustellen, die zum einen ausgezeichnete Elektrolumineszenz- und/oder Elektronentransport-Eigenschaften besitzen, die andererseits aber auch im Vergleich zu den bisher bekannten Materialien eine erhebliche Verbesserung hinsichtlich des angestrebten Eigenschaftsprofils des gesamten Bauteils erwarten lassen, um diese in Beleuchtungs- oder Anzeigevorrichtungen zu verwenden.

Gegenstand der Erfindung sind aromatische Poly(1,3,4-heterodiazole) umfassend aromatisches Poly(1,3,4-heterodiazol) umfassend 100 bis 1000 wiederkehrende Einheiten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

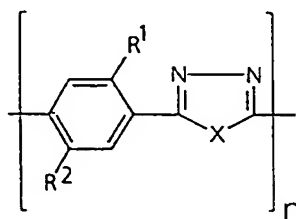


- 5 -



worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  gleich oder unterschiedlich sein können und jeweils für eine Alkyl-, Alkoxy-, Phenyl-, Phenoxy- oder Thiophenol-Gruppierung stehen und X für S, O oder N-Phenyl steht.

Eine bevorzugte Klasse der erfindungsgemäßen aromatischen Poly(1,2,4-heterodiazole) weisen die allgemeine Formel



auf, worin  $R^1$  und  $R^2$  wie voranstehend definiert sind und n für eine ganze Zahl von 1 bis 1000 steht.

Wie bereits erwähnt, können die Substituenten  $R^1$  bis  $R^4$  für Alkylgruppen stehen. Diese weisen im allgemeinen 1 bis 18, vorzugsweise bis zu 16 Kohlenstoffatome auf. Entsprechendes gilt für die vorgenannte Alkoxygruppe.

Die Alkyl- bzw. Alkoxygruppen können linear oder verzweigt sein und es ist bevorzugt, die Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  und gegebenenfalls  $R^3$  und  $R^4$  so auszuwählen, daß einer dieser

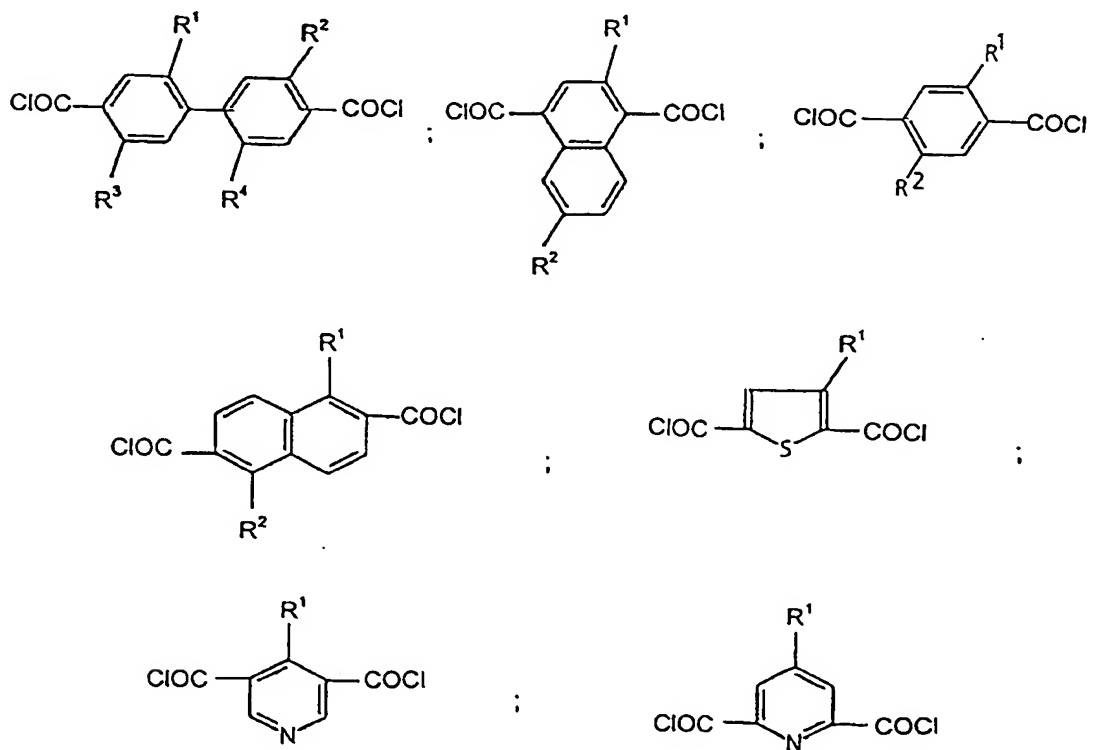
- 6 -

Reste verzweigt ist, während der andere bzw. die anderen Reste linear ist bzw. sind.

Die Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  können auch für solche der vorgenannten Alkyl- bzw. Alkoxygruppierungen stehen, in denen ein oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch -O- oder -S- ersetzt sind.

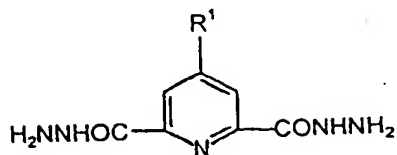
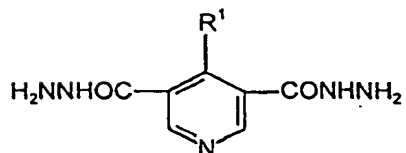
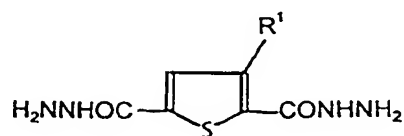
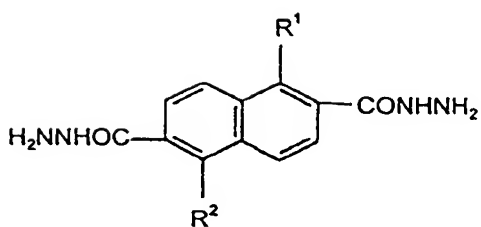
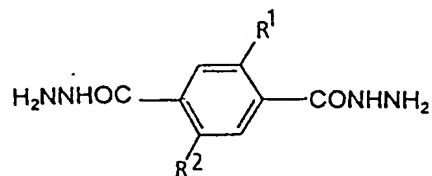
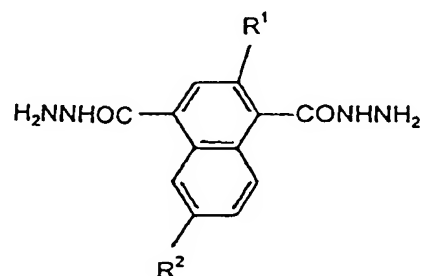
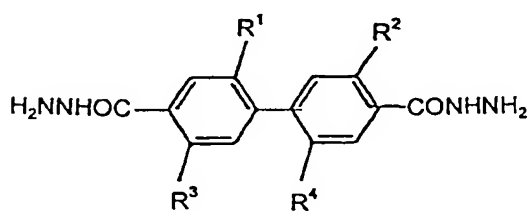
Weiterhin können  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für eine Phenyl-, Phenoxy- oder Thiophenolgruppe stehen.

Die erfindungsgemäßen aromatischen Poly(1,3,4-heterodiazole) werden durch ein Verfahren hergestellt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man äquimolare Mengen eines Säuredichlorids oder mehrerer Säuredichloride, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus





worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  wie in Anspruch 1 definiert sind,  
und eines Dicarbonsäurehydrazids oder mehrerer Dicarbonsäurehydrazide, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



- 8 -

worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  wie in Anspruch 1 definiert sind, einer Kondensationspolymerisation unterwirft, das Kondensationsprodukt isoliert, reinigt und anschließend einer Ringschlußreaktion in Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels unterwirft und danach das Produkt isoliert und reinigt.

Dabei wird als Wasser entziehendes Mittel vorzugsweise Phosphoroxychlorid verwendet.

Soll anstelle des Sauerstoffs Schwefel oder N-Phenyl in den Heterodiazolring eingeführt werden, so wird bei der Ringschlußreaktion gleichzeitig Anilin (zur Einführung von N-Phenyl) oder Phosphorpentasulfid (zur Einführung von Schwefel) zugesetzt. Als Lösungsmittel werden vorzugsweise Benzol, Toluol, Xylol oder 1,2-Dichlorbenzol verwendet. Die Reaktionstemperatur beträgt vorzugsweise 80 bis 170°C und die Reaktionszeit 2 bis 20 Stunden. Die erhaltenen Polymere werden durch Fällern in einem Nichtlösungsmittel isoliert und können zur Reinigung, z.B. mit Alkoholen, extrahiert werden oder nochmals durch Lösen und Ausfällen in einem Nichtlösungsmittel gereinigt werden.

Wie bereits erwähnt, werden die entsprechenden Polyhydrazide durch Kondensation in Lösung hergestellt. Als Lösungsmittel wird hierbei vorzugsweise Benzol, Toluol, Xylol oder 1,2-Dichlorbenzol verwendet. Die Reaktionstemperatur beträgt vorzugsweise 80 bis 170°C und die Reaktionszeit 20 min bis 5 h.

Bei der Polykondensation wird das entsprechende Säuredichlorid bzw. eine Mischung von Säuredichloriden unter Er-

wärmen in dem vorgenannten Lösungsmittel oder einem Gemisch daraus gelöst und die äquimolare Menge eines oder mehrerer der vorgenannten Säuredihydrazide in Lösung zuge-  
tropft.

Die Kondensation erfolgt zweckmäßigerweise durch Zugabe eines basischen Katalysators, vorzugsweise von Pyridin.

Die Umsetzungen erfolgen nahezu quantitativ. Die erhaltenen Kondensationsprodukte werden durch Ausfällen, z.B. in Alkoholen, isoliert und anschließend durch Extraktion mit Alkoholen gereinigt.

Die Herstellung der Ausgangsverbindungen erfolgt nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie z.B. in Standardwerken zur Organischen Synthese, z.B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, oder entsprechenden einschlägigen Journalen beschrieben werden.

Für die Synthese des thianthrenhaltigen 1,3,4-oxadiazolhaltigen Polymers beispielsweise ist als Ausgangsmaterial die 3-Phenoxythiophen-2,5-dicarbonsäure erforderlich, deren Herstellung in *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1755-1759 (J.W.H. Watthey, M. Desai) beschrieben ist.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen im allgemeinen 100 bis 1000, vorzugsweise 200 bis 800, besonders bevorzugt 300 bis 700, Wiederholungseinheiten auf.

Die erfindungsgemäßen Polymere zeichnen sich unter anderem durch hohe Stabilität bei einer hohen Fluoreszenzquantenausbeute aus, wobei diese Polymere Licht im blauen Bereich emittieren. Außerdem stellen sie aufgrund des 1,3,4-Heterodiazol-Ringes als Elektronenakzeptor Materialien mit sehr guten Barriereigenschaften gegenüber Löchern dar. Die LUMO-Energien der bereitgestellten Polymere passen sich sehr gut an die Austrittsarbeiten der Kathodenmaterialien an, was durch cyclovoltammetrische Messungen ermittelt wurde. Diese Tatsache ermöglicht den effizienten Aufbau von Mehrschichtanordnungen.

Die Erfindung beruht dabei auf der überraschenden Feststellung, daß die Einstellung der Elektrolumineszenz über die Variation der Schichtdicke möglich ist. Zunächst wurde vermutet, daß sich durch das Aufbringen der aromatischen Poly(1,3,4-heterodiazole) nur die Einsatzspannung des Devices verringert. Völlig überraschend verändert sich jedoch auch die Lage der Rekombinationszone in einem Multischichtsystem in dieser Art, daß sich die Elektrolumineszenz gezielt durch die erfindungsgemäßen polymeren Schichten durch Wahl der Schichtdicken einstellen läßt.

Die erfindungsgemäßen heterodiazolhaltigen Hauptkettenpolymere lassen sich u.a. in Form von Schichten und Filmen in normal gängigen Lösungsmitteln präparieren und können deshalb als Elektrolumineszenz- und/oder Elektronentransportschichten in optischen Devices verwendet werden. Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln solcher steifkettiger, vollaromatischer Poly(1,3,4-heterodiazole) wurde durch das Einführen von Alkyl-, Alkoxy- Thiophenol- bzw. Phenoxy-Seitengruppen in die polymere Hauptkette erreicht.

Für ihre Verwendung als Elektrolumineszenz- und/oder Elektronentransportschichten in optischen Vorrichtungen werden die synthetisierten Polymere durch Spin-Coating- oder Cast-On-Techniken auf verschiedenen festen Substraten (ITO auf Glassubstraten) und auf flexiblen leitfähigen Polyethylenterephthalatfolien aufgebracht. Die Polymerschichtdicken liegen zwischen 40 und 500 nm (je nach Schichtsystem) und müssen je nach dem Aufbau der optischen Vorrichtung optimiert werden. Bei der Realisierung von Mehrschichtsystemen wird zunächst auf die löcherinjizierende Elektrode eine Lochtransportschicht und anschließend darauf die Elektronentransportschicht, bestehend aus den erfindungsgemäßen Polymeren, präpariert. Danach erfolgt die Aufbringung einer elektroneninjizierenden Elektrode, z.B. Ca, Mg, Al, In, Mg/Ag. Die eingesetzten Polymermaterialien müssen so aufeinander abgestimmt werden, daß z.B. ein gegenseitiges Anlösen verhindert wird. Die Erzeugung von injizierenden Kontakten erfolgt mittels spezieller Mehrtiegelwiderstandsverdampfung und DC- bzw.

RF-Sputterquellen. Als löcherinjizierende Elektrode eignen sich unter anderem Materialien, die eine hohe Austrittsarbeit ( $>4,5$  eV) besitzen. Dazu zählen unter anderem Gold, Platin und Indium-Zinn-Oxid (ITO)-Schichten. Die ITO-Schichten (auch kommerziell erhältlich: Balzers) müssen durch spezielle Aufdampfverfahren (RF-Sputtern) so ausgeführt werden, daß sie sowohl eine hohe Transparenz ( $>80\%$ ) als auch einen kleinen Oberflächenwiderstand ( $<K\Omega/cm^2$ ) besitzen. Die typischen Schichtdicken müssen deshalb zwischen 80 und 150 nm liegen. Im Betrieb werden Elektronen von der Kathode in die Elektronentransportschicht bzw. in die lichtemittierende Schicht injiziert. Gleichzeitig werden Löcher von der Anode in die Lochtransportschicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht injiziert. Unter dem Einfluß der angelegten Spannung bewegen sich die Ladungsträger durch die aktiven Schichten aufeinander zu. An den Grenzflächen zwischen den Ladungstransportschichten und der lichtemittierenden Schicht bzw. direkt in der lichtemittierenden Schicht kommt es zur Bildung von Elektronen/Loch-Paaren, die unter Aussendung von Licht rekombinieren. Die Farbe der Lichtemission kann z.B. durch Variation von Schichtdicken in einem Mehrschichtsystem variiert werden. Nach der Kontaktierung der Elektroden erfolgt die Messung der Strom-Spannungskennlinien und die Bestimmung der optischen Eigenschaften (Absorption, Photolumineszenz, Elektrolumineszenz).

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Ausführungsbeispiele näher erläutert, ohne sie dadurch beschränken zu wollen.

### Ausführungsbeispiele

Synthesen der Ausgangsstoffe zur Herstellung von Poly(2,5-di-phenyl{2',5'-di(2-ethylhexyloxy)}-1,3,4-oxadiazol)

#### 2,5-(2-Ethylhexyloxy)diethylterephthalat

2,5-Dihydroxydiethylterephthalat (10 g; 0,04 mol) und 2-Ethylhexyliodid (192 g; 0,8 mol) werden in 250 ml abs. Cyclohexanon gelöst. Nach der Zugabe von fein gepulvertem  $K_2CO_3$  (80 g; 0,58 mol) und KJ (1,35 g; 8 mmol) wird 5 h unter Rückfluß und Stickstoff gekocht. Anschließend wird die Lösung möglichst heiß vom Kaliumcarbonat abfiltriert und der Rückstand zweimal mit Cyclohexanon gewaschen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das nicht umgesetzte 2-Ethylhexyliodid destillativ entfernt. Zurück bleibt ein hellbraunes Öl.

Ausbeute: 14,5 g = 76%

EA:  $C_{28}H_{46}O_6$  (478,7 g/mol)  
ber.: C 70,25%      H 9,69%      O 20,05%  
gef.: C 69,75%      H 9,68%

#### 2,5-(2-Ethylhexyloxy)terephthalsäuredihydrazid

Das 2,5-(2-Ethylhexyloxy)diethylterephthalat (5,5 g; 0,0115 mol) und 10 ml Hydrazinhydrat (0,2 mol) werden in 50 ml Ethanol gelöst und ca. 6 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung der Reaktionslösung wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und getrocknet. Anschließend wird das Produkt aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 3,21 g = 61%

Smp.: 68°C

- 14 -

EA:  $C_{24}H_{42}N_2O_4$  (450,6 g/mol)  
ber.: C 63,97% H 9,39% N 12,43%  
gef.: C 64,0% H 9,42% N 12,34%

2,5-(2-Ethylhexyloxy)terephthalsäure

Das 2,5-(2-Ethylhexyloxy)diethylterephthalat (5,5 g; 0,0115 mol) wird in einer Lösung aus KOH (24 g; 0,43 mol) in Wasser (100 ml) und Ethanol (40 ml) 4 h unter Rückfluß gekocht. Beim Ansäuern des erkalteten Reaktionsgemisches mit konzentrierter HCl fällt die Dicarbonsäure aus. Diese wird abgetrennt und getrocknet. Anschließend wird diese aus einem Gemisch von Wasser/Ethanol (3:5) umkristallisiert.

Ausbeute: 3,15 g = 65% Smp.: 134 bis 136°C

EA:  $C_{24}H_{38}O_6$  (422,5 g/mol)  
ber.: C 68,22% H 9,06%  
gef.: C 68,416% H 9,30%

2,5-(2-Ethylhexyloxy)terephthalsäuredichlorid

Die 2,5-(2-Ethylhexyloxy)terephthalsäure (3,15 g; 0,0075 mol), 25 ml Thionylchlorid und 2 Tropfen DMF werden 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und der ölige Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,39 g = 99%

EA:  $C_{24}H_{36}O_2Cl_2$  (302,5 g/mol)  
ber.: C 70,26% H 9,68%  
gef.: C 71,03% H 10,23%



**Poly(di-phenyl{2,5-di(2-ethylhexyloxy)}-hydrazid)**

Das 2,5-(2-Ethylhexyloxy)terephthalsäuredihydrazid (1,78 g; 3,96 mmol) wird in 20 ml abs. Dichlorbenzol gelöst und mit 1 ml Pyridin versetzt. Die Lösung wird unter Rühren auf 130°C erhitzt. Das 2,5-(2-Ethylhexyloxy)terephthalsäuredichlorid (1,82 g; 3,96 mmol) wird in 10 ml Dichlorbenzol gelöst und bei 130°C langsam zugetropft, dabei beobachtet man eine Zunahme der Viskosität der Lösung. Anschließend wird die Kondensatlösung 1 h bei 160°C gerührt. Die noch heiße Kondensatlösung wird in ca. 600 ml Methanol langsam ausgefällt, mehrmals mit Methanol gewaschen und anschließend mit einer Soxhletapparatur ca. 20 h extrahiert. Es entstand ein hellgelb gefärbtes fasriges Polymer.

Ausbeute: 3,13 g = 94%

EA:  $C_{24}H_{38}N_2O_4$  (419,0 g/mol)

ber.: C 68,73%      H 9,07%      N 6,68%      O 15,27%

gef.: C 67,23%      H 9,35%      N 6,41%      O 15,30%

**Poly(2,5-di-phenyl{2',5'-di(2-ethylhexyloxy)}-1,3,4-oxadiazol)PODH2**Polymersynthese

In 70 ml o-Dichlorbenzol und 3 ml Phosphoroxychlorid werden 2 g Poly(di-phenyl{2,5-di(2-ethylhexyloxy)}-hydrazid) suspendiert. Danach wird die Reaktionslösung zum Sieden erhitzt, wobei das Polyhydrazid in Lösung geht. Die Reaktionslösung wird noch 3 h dabei belassen. Anschließend wird die heiße Reaktionslösung in 800 ml Methanol ausgefällt und mehrmals mit Methanol gewaschen. Das entstandene

leuchtend gelbe und stark blau fluoreszierende Polyoxadiazol wurde durch eine 22stündige Soxhletextraktion gereinigt.

Ausbeute: 1,75 g = 92%

EA:  $C_{24}H_{36}N_2O_3$  (401,0 g/mol)

ber.: C 71,82%      H 8,98%      N 6,98%      O 11,97%

gef.: C 70,28%      H 9,00%      N 7,01%      O 12,55%

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  = 10,9 ( $CH_3$ ); 13,9 ( $CH_3$ ); 30,3, 29,01, 23,7, 22,9 ( $CH_2$ ); 39,4 (CH); 72,2 ( $CH_2O$ ); 114,7, 116,8, 151,4 (aromat. C); 163,3 ppm (Oxadiazol C)

$M_w$ :  $2,54 \times 10^5$  g/mol (GPC, Lichtstreuung)

#### Deviceherstellung

Zur Herstellung einer Elektrolumineszenzanordnung wurde das PODH2 in einem organischen Lösungsmittel (Toluol) gelöst und in einer Zweischichtanordnung als Elektronentransport- und Emittermaterial eingesetzt.

Auf einem mit einer ITO-präparierten Glassubstrat (Balzers) von ca. 25 cm<sup>2</sup> wird nacheinander zunächst eine leitende Schicht, z.B. Polyphenylenvinyl (PPV), mit einer Dicke von 110 nm aufgebracht. Danach erfolgt die Aufbringung einer PODH2-Schicht mit Hilfe eines Spin-Coating-Prozesses. Die Aluminiumelektrode wurde strukturiert und hat einen Durchmesser von 5 mm.

Nach Kontaktierung der Elektroden (ITO und Aluminium) und dem Anlegen einer negativen Spannung an die Aluminiumelektrode zeigen sich in Abhängigkeit von den Schichtdicken der PODH2-Schichten unterschiedliche Elektrolumineszenz

(EL)-Spektren. Die Schichtdicken wurden durch 3 unterschiedliche Konzentrationen (Gew.-Prozent) einer PODH2-Lösung bei gleichem Spin-Coating-Parameter ( $1400 \text{ min}^{-1}$ ) realisiert. Alle so präparierten Substrate wurden dann anschließend bei  $80^\circ\text{C}$  2 h im Vakuumschrank getempert. Eine Device-Anordnung mit einer PODH2-Schicht, hergestellt aus einer 0,25%igen Lösung zeigt bei ca. 8 V eine grüne Emission. Ein Device, welches mit einer 0,5%igen PODH2-Lösung hergestellt wurde, zeigt bei etwa 10 V eine blaugrüne Emission. Schließlich zeigt ein Device, welches mit einer 1,0%igen Lösung hergestellt wurde, bei 12 V eine blaue Emission (siehe Tabelle).

	Schichtdicke/nm	EL Emission/nm
PODH2 0,25%	20	525
PODH2 0,50%	35	495
PODH2 1,00%	55	480

Die Abhängigkeit der EL von der Schichtdicke der Elektroden- bzw. Emitterschicht liegt in der räumlichen Tiefe der Rekombinationszone der Ladungsträger begründet und kann so gezielt eingestellt werden.

**Poly(2,5-di-phenyl{2',5'-di(2-ethylhexyloxy)}-1,3-phenyl-4-triazol)POT**

#### Polymersynthese

In 35 ml Dichlorbenzol werden bei  $0^\circ\text{C}$  1,4 g Anilin (0,015 mol) und 0,23 ml  $\text{POCl}_3$  unter Rühren und Stickstoffatmosphäre gelöst. Danach wird die Kühlung entfernt und die Reaktionslösung noch 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird 1 g des Poly(di-phenyl{2,5-di(2-ethylhexyloxy)}-

hydrazids) in einer Lösung suspendiert und zum Rückfluß für 24 h erwärmt. Danach wurde das Polymer in Methanol/Wasser ausgefällt (10:1) und abgesaugt. Das anfallende Polymer wurde mehrmals mit 5% NaOH behandelt und anschließend mit Wasser und Methanol gewaschen.

Ausbeute: 0,75 g = 63%

EA:  $C_{30}H_{41}N_3O_2$  (475,0 g/mol)

ber.: C 75,79%      H 8,63%      N 8,84%      O 6,74%

gef.: C 73,28%      H 9,20%      N 8,21%      O 8,85%

$M_w$ :  $1,81 \times 10^5$  g/mol (GPC, Lichtstreuung)

#### Deviceherstellung

Auf einem mit einer ITO-präpariertem Glassubstrat (Balzers) von ca. 25 cm<sup>2</sup> wurde zunächst eine Polyphenylenvinyl (PPV)-Schicht mit einer Dicke von 110 nm aufgebracht. Zur Herstellung einer Doppelschichtanordnung wurde dann eine Lösung mit Toluol und POT hergestellt (1,0 Gew.-%), die anschließend auf der PPV-Schicht mit Hilfe eines Spin-Coating-Prozesses (1400 min<sup>-1</sup>) aufgetragen wurde und bei 80°C 2 h im Vakuumschrank getempert wurde. Die POT-Schichtdicke wurde mit 60 nm bestimmt. Die Aluminiumelektrode wurde strukturiert und hat einen Durchmesser von 5 mm. Nach Kontaktierung der Elektroden (ITO und Aluminium) und dem Anlegen einer negativen Spannung von ca. 12 V an die Aluminiumelektrode wurde eine blaue Elektrolumineszenz bei ca. 480 nm beobachtet.

Poly(2,5-di-phenyl{2',5'-di(2-ethylhexyloxy)}-1,3,4-thiadiazol)PTDH

In 35 ml o-Dichlorbenzol und 3 ml Phosphoroxychlorid werden 1 g Poly(di-phenyl{2,5-di(2-ethylhexyloxy)}-hydrazid) (2,39 mmol) und 1 g  $P_2S_5$  (4,5 mmol) suspendiert. Danach wird die Reaktionslösung zum Sieden erhitzt, wobei das Polyhydrazid in Lösung geht. Die Reaktionslösung wird noch 12 h dabei belassen. Anschließend wird die heiße Reaktionslösung in 800 ml Methanol ausgefällt und mehrmals mit Methanol gewaschen. Das entstandene, leuchtend gelbe Polythiadiazol wurde durch eine 22stündige Soxhletextraktion gereinigt.

Ausbeute: 0,82 g = 63%

EA:  $C_{24}H_{36}N_2O_2S$  (417,0 g/mol)

ber.: C 69,06%      H 8,63%      N 6,71%      O 7,67%      S 7,76%

gef.: C 67,51%      H 9,20%      N 7,21%      O 9,03%      S 7,04%

$M_w$ :  $1,41 \times 10^5$  g/mol (GPC, Lichtstreuung)

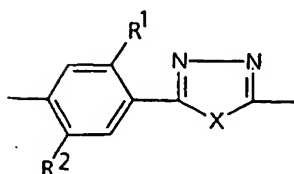
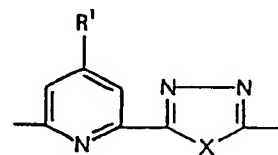
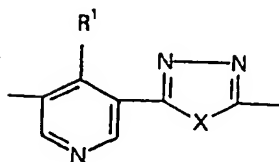
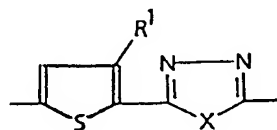
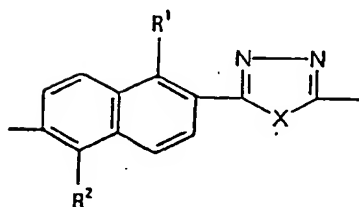
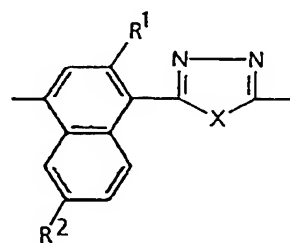
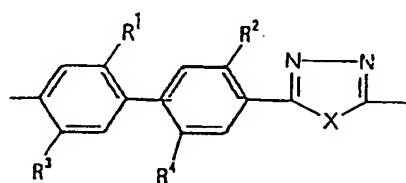
#### Deviceherstellung

Auf einem mit einer ITO-präpariertem Glassubstrat (Balzers) von ca. 25 cm<sup>2</sup> wurde zunächst eine Polyphenylenvinyl (PPV)-Schicht mit einer Dicke von 80 nm aufgebracht. Zur Herstellung einer Doppelschichtanordnung wurde dann eine Lösung mit Toluol und PTDH hergestellt (0,5 Gew.-%), die anschließend auf der PPV-Schicht mit Hilfe eines Spin-Coating-Prozesses (1400 min<sup>-1</sup>) aufgetragen wurde und bei 80°C 2 h im Vakuumschrank getempert wurde. Die PTDH-Schichtdicke wurde mit 80 nm bestimmt. Die Aluminiumelektrode wurde strukturiert und hat einen Durchmesser von 5 mm. Nach Kontaktierung der Elektroden (ITO und Alumi-

um) und dem Anlegen einer negativen Spannung von ca. 8 V an die Aluminiumelektrode wurde eine grüne Elektrolumineszenz bei ca. 520 nm beobachtet.

PATENTANSPRÜCHE

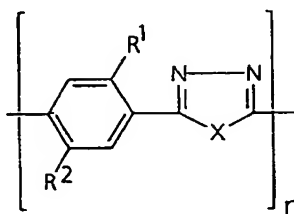
1. Aromatisches Poly(1,3,4-heterodiazol) umfassend 100 bis 1000 wiederkehrende Einheiten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



- 22 -

worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  gleich oder unterschiedlich sein können und jeweils für eine Alkyl-, Alkoxy-, Phenyl-, Phenoxy- oder Thiophenol-Gruppierung stehen und X für S, O oder N-Phenyl steht.

2. Aromatisches Poly(1,3,4-heterodiazol) nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



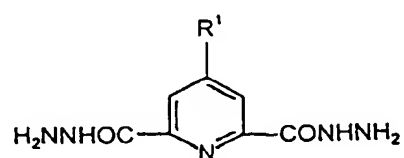
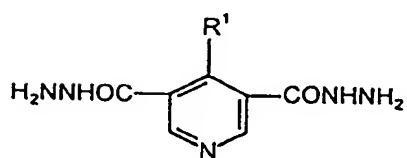
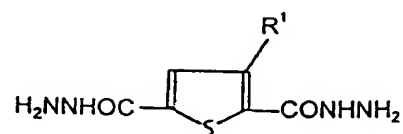
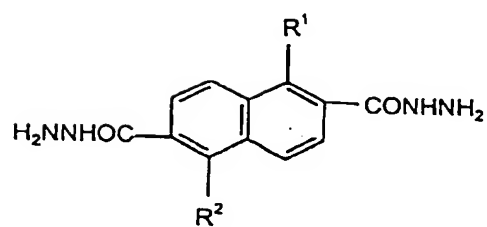
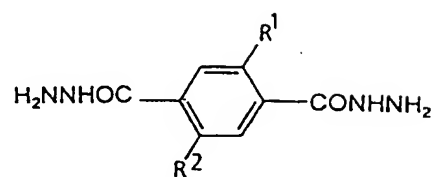
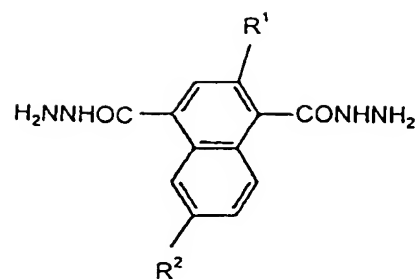
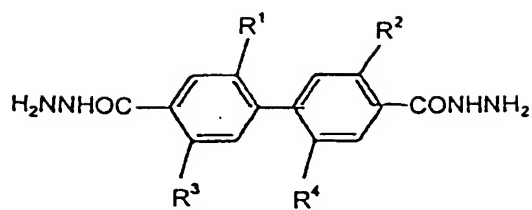
worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und X wie in Anspruch 1 definiert sind und n für eine ganze Zahl von 100 bis 1000 steht.

3. Aromatisches Poly(1,3,4-heterodiazol) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  und/oder  $R^2$  für eine Alkyl-Gruppierung stehen, in der ein oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch -O- oder -S- ersetzt sind.

4. Aromatisches Poly(1,3,4-heterodiazol) nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 300 bis 700 wiederkehrende Einheiten umfaßt.

5. Aromatisches Poly(1,3,4-heterodiazol) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Poly(2,5-di-phenyl{2',5'-di(2-ethyl-hexyloxy)}-1,3,4-oxadiazol), Poly(2,5-di-phenyl{2',5'-di(2-ethyl-hexyloxy)}-1,3-phenyl-4-triazol) oder Poly(2,5-di-phenyl{2',5'-di(2-ethyl-hexyloxy)}-1,3,4-thiadiazol) ist.





worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  wie in Anspruch 1 definiert sind, einer Kondensationspolymerisation unterwirft, das Kondensationsprodukt isoliert, reinigt und anschließend einer Ringschlußreaktion in Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels unterwirft und danach das Produkt isoliert und reinigt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensationspolymerisation in Gegenwart eines basischen Katalysators durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der basische Katalysator Pyridin ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Wasser entziehendes Mittel Phosphoroxychlorid verwendet wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit einem Wasser entziehenden Mittel in Gegenwart von Anilin oder Phosphorpentasulfid durchgeführt wird.

11. Optische Vorrichtung, welche ein oder mehrere aromatische Poly(1,3,4-heterodiazole) nach einem der Ansprüche 1 bis 5 enthält.

12. Optische Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Elektrolumineszenz-Bauelement ist.

- 26 -

13. Verwendung von einem oder mehreren Poly(1,3,4-heterodiazolen) nach einem der Ansprüche 1 bis 5 bei der Herstellung einer Elektrolumineszenz- und/oder Elektronentransportschicht einer optischen Vorrichtung.

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolumineszenz- und/oder Elektronentransportschicht ein Mehrschichtsystem ist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/06452

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G73/08 C08G75/32 H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 622 975 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 2 November 1994 (1994-11-02) page 9, line 28 -page 12, line 35; claims 1,2	1-14
A	DE 27 50 202 A (BASF AG) 17 May 1979 (1979-05-17) claim 1	1-5
A	US 3 385 837 A (FITZGERALD WALTER PATRICK JR ET AL) 28 May 1968 (1968-05-28) claim 8; examples V-XIV	1-5
A	US 4 476 295 A (STEPHENS JAMES R) 9 October 1984 (1984-10-09) example 4	1-5
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 December 1999

Date of mailing of the international search report

27/12/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/06452

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 12, 26 December 1996 (1996-12-26) & JP 08 208745 A (CHISSO CORP), 13 August 1996 (1996-08-13) abstract -----	1-14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30 January 1998 (1998-01-30) & JP 09 255725 A (KEMIPURO KASEI KK), 30 September 1997 (1997-09-30) abstract -----	1-14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/06452

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0622975	A	02-11-1994	JP 7011244 A	13-01-1995
			CA 2122328 A,C	29-10-1994
			DE 69406578 D	11-12-1997
			DE 69406578 T	12-03-1998
			JP 7011249 A	13-01-1995
			US 5955209 A	21-09-1999
DE 2750202	A	17-05-1979	NONE	
US 3385837	A	28-05-1968	NONE	
US 4476295	A	09-10-1984	US 4487921 A	11-12-1984
			US 4500701 A	19-02-1985
			US 4501880 A	26-02-1985
JP 08208745	A	13-08-1996	NONE	
JP 09255725	A	30-09-1997	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06452

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G73/08 C08G75/32 H05B33/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G H05B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 622 975 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 2. November 1994 (1994-11-02) Seite 9, Zeile 28 -Seite 12, Zeile 35; Ansprüche 1,2	1-14
A	DE 27 50 202 A (BASF AG) 17. Mai 1979 (1979-05-17) Anspruch 1	1-5
A	US 3 385 837 A (FITZGERALD WALTER PATRICK JR ET AL) 28. Mai 1968 (1968-05-28) Anspruch 8; Beispiele V-XIV	1-5
A	US 4 476 295 A (STEPHENS JAMES R) 9. Oktober 1984 (1984-10-09) Beispiel 4	1-5
	---	
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Dezember 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/12/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. .onales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06452

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 12, 26. Dezember 1996 (1996-12-26) & JP 08 208745 A (CHISSO CORP), 13. August 1996 (1996-08-13) Zusammenfassung ----	1-14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30. Januar 1998 (1998-01-30) & JP 09 255725 A (KEMIPURO KASEI KK), 30. September 1997 (1997-09-30) Zusammenfassung -----	1-14



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06452

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0622975 A	02-11-1994	JP 7011244 A	13-01-1995
		CA 2122328 A,C	29-10-1994
		DE 69406578 D	11-12-1997
		DE 69406578 T	12-03-1998
		JP 7011249 A	13-01-1995
		US 5955209 A	21-09-1999
DE 2750202 A	17-05-1979	KEINE	
US 3385837 A	28-05-1968	KEINE	
US 4476295 A	09-10-1984	US 4487921 A	11-12-1984
		US 4500701 A	19-02-1985
		US 4501880 A	26-02-1985
JP 08208745 A	13-08-1996	KEINE	
JP 09255725 A	30-09-1997	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**